

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-042517

(43)Date of publication of application : 13.02.1992

(51)Int.Cl.

H01F 41/02

H01F 7/02

(21)Application number : 02-150378

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1990

(72)Inventor : KURIBAYASHI YUKIHIRO

(54) MANUFACTURE OF ANTICORROSIVE PERMANENT MAGNET COMPRIZING RARE EARTH ELEMENT**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain synthetic resin coating having excellent corrosion resistance by sequentially conducting a pretreating step, an activating step, a smut removing step and a forming step of the surface of a sintered magnet together with a phosphate treating step and a chromic acid treating step, and executing a synthetic resin coating step.

CONSTITUTION: A pretreating step, an activating step and a smut removing step are conducted as surface treating on a rare earth element-iron-boron sintered permanent magnet, and a phosphate treating step and a chromic acid treating step are then conducted. The phosphate treating may be executed by dipping in solution containing titanium phosphate. The chromic acid treating may be generally performed by dipping in hot aqueous chromate anhydride.

7

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-42517

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 F 41/02
7/02

識別記号

G
Z

庁内整理番号

2117-5E
7135-5E

⑬ 公開 平成4年(1992)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 耐食性希土類永久磁石の製造方法

⑯ 特 願 平2-150378

⑰ 出 願 平2(1990)6月8日

⑱ 発 明 者 栗 林 幸 弘 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性希土類永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 希土類-鉄-ボロン系焼結永久磁石の製造方法において、該焼結磁石体の表面に前処理工程、活性化処理工程、スマット除去工程および化成処理工程としてりん酸塩処理工程とクロム酸処理工程との併用を順次行ない、最終的に合成樹脂塗装工程を実施することを特徴とする耐食性希土類永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高耐食性の希土類永久磁石の製造方法に関し、特に焼結磁石体表面に耐食性合成樹脂塗膜を均一に被覆した希土類-鉄-ボロン系焼結永久磁石の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

希土類永久磁石は優れた磁気特性と経済性のため、電気・電子機器の分野で多用されており、近

年ますますその高性能化が切望されている。これらのうち特にNd系希土類永久磁石は、Sm系希土類永久磁石と比べて主要元素であるNdがSmより豊富に存在すること、Coを多量に使用しないですむことから原材料費が安価であり、磁気特性もSm系希土類永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石材料であるため、従来Sm系希土類磁石が使用されてきた小型磁気回路はこれによって代替えられるだけでなく、コスト面からハードフェライトあるいは電磁石が使われていた分野にも広く応用されようとしている。しかしNdをはじめ希土類金属材料は一般に湿気の多い空気中で極めて短時間のうちに容易に酸化するという欠点を有している。この酸化は磁石表面上に酸化物が生成する表面酸化だけでなく、表面から内部へ結晶粒界に沿って腐食が進行する、いわゆる粒界腐食の現象も引き起こす。この現象はNd磁石で特に顕著であり、これはNd磁石の粒界に非常に活性なNdリッチ相が存在するためである。粒界の腐食は極めて大きな磁気特性の劣化を引き起こし、もし使用時に腐

食が進行すれば、磁石を組み込んだ機器の性能を低下させ、機器周辺を汚染させる等の問題が生じる。

(発明が解決しようとする課題)

このような希土類永久磁石、とりわけNd系磁石の欠点を克服するため各種の表面処理方法が提案されているが、いずれの方法も耐食性表面処理として完全なものではない。例えば吹付塗装、粉体塗装または電着塗装による合成樹脂塗膜では、樹脂の吸湿性のために膜下に錆が発生し、真空蒸着、イオンスパッタリング、イオンプレーティング等の気相メッキ法では、コストがかかり過ぎ、また内穴、溝部へのコーティングができないなどの不利があった。

本発明の目的は、これらの表面処理方法の内、合成樹脂塗装の場合には、従来はその前処理として脱脂、ショットブラスト等で該磁石表面の汚れや酸化被膜を取り除いていたが、これらの前処理では十分な耐食性を得ることができないため、合成樹脂塗膜自体の耐食性よりもさらに大きな影響

ボロン系焼結永久磁石(以下希土類磁石と略称する)の組成としては、希土類金属は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, および Lu の内少なくとも1種であり、その含有量は5~40重量%である。さらにFeを50~90重量%、Coを15重量%以下、Bを0.2~8重量%、および添加物として Ni, Nb, Al, Ti, Zr, Cr, V, Mn, Mo, Si, Sn, Ga, Cu, 及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素を8重量%以下含有し、これに加えてC, O, P, S等の工業的に不可避な微量不純物を含有するものである。

このような組成を有する希土類磁石は前述したように、このままでは耐食性に欠けるため、耐食性に優れた表面処理を必要とし、以下、本発明で採用した表面処理方法を(1)~(6)の工程順に説明する。

(1) 前処理工程・・・i)~iv) の4種類。

i) 錆落し

錆落しは希土類磁石表面の酸化皮膜の除去を目的として行なうものであり、磁石あるいはパフに

力を持つ下地処理について根本的に検討し直し、耐食性に優れた合成樹脂塗装を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、かかる課題を解決するために、合成樹脂塗装の下地処理方法について種々検討した結果、鉄製品において使われているりん酸塩処理とクロム酸処理を併用して一時的に錆止めをすることで、合成樹脂塗膜の性能を最大限に発揮できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明の要旨は、

希土類-鉄-ボロン系焼結永久磁石の製造方法において、該焼結磁石体の表面に前処理工程、活性化処理工程、スマット除去工程および化成処理工程としてりん酸塩処理工程とクロム酸処理工程との併用を順次行ない、最終的に合成樹脂塗装工程を実施することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明の方法が適用される希土類-鉄-

による研磨、バレル研磨、サンドブラストまたはホーニング、ブラシ掛けなどによって達成される。これにより希土類磁石表面の錆や汚れその他の不純物が除かれる。

ii) 溶剤脱脂

溶剤脱脂は希土類磁石表面の油脂類の汚れを除去することを目的としたものであり、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、トリクロルエタン又はフロン等の溶剤中に浸漬又は該溶剤をスプレーして行なうものである。これによりプレス油、切削油、防錆油等の有機性の汚れが除去される。

iii) アルカリ脱脂

アルカリ脱脂は、上記の溶剤脱脂と同様に、希土類磁石表面の油脂類の汚れを除去することを目的として行なうものであり、一般的には溶剤脱脂が予備脱脂洗浄で、アルカリ脱脂は本脱脂洗浄に当たる。アルカリ脱脂液の成分は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、燐酸三ナトリウム、シ

アン化ナトリウム、キレート剤などの少なくとも一種以上を合計で5～200g/l含む水溶液であり、これを常温～90℃に加熱した中に希土類磁石を浸漬すれば良い。またこのアルカリ脱脂と同時に陰極電解又は陽極電解あるいはPR電解を同時に行なってもよい。

iv) 酸洗い

酸洗いは一般にi)～iii)工程までで落とし切れなかった酸化被膜、あるいはアルカリ脱脂液によるアルカリ皮膜または電解洗浄で生じた酸化被膜等の除去を目的として行なわれる。酸洗い液は、硫酸、フッ化水素酸、硝酸、塩酸、過マンガン酸、しょう酸、酢酸、蟻酸、ヒドロキシ酢酸、燐酸のうち少なくとも1種を合計で1～40重量%、好ましくは18～40重量%含む水溶液である。これを10～60℃の温度として希土類磁石を浸漬し、酸洗いが行なわれる。これにより希土類磁石表面の酸化物、水酸化物、硫化物、金属塩、その他の不純物が除去される。

以上4種類の前処理工程i), ii), iii), iv)は希

効果をさらに挙げたい場合には、少量の界面活性剤を添加すると良い。界面活性剤としては、ラウリル酸ソーダ、ミリスチン酸ソーダ、パルミチン酸ソーダ、ステアリン酸ソーダなどの石鹸類、又は分岐鎖アルキルベンゼン硫酸化塩、直鎖アルキルベンゼン硫酸化塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィン硫酸化塩などの合成陰イオン界面活性剤あるいはアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなどのカチオン界面活性剤、さらにはノニルフェノールポリオキシエチレンエーテルなどのノニオン界面活性剤の内少なくとも1種以上を合計で3重量%上添加することが望ましい。また活性化処理液の寿命を長くするため、金属イオン封鎖剤を添加することもある。即ちピロリン酸ソーダ、トリポリ燐酸ソーダ、テトラポリ燐酸ソーダ、ヘキサメタ燐酸ソーダなどの無機金属イオン封鎖剤あるいはクエン酸、グルコン酸、酒石酸、ジエチレントリアミノペンタ酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン4酢酸などの有機金属イオン封鎖剤のうち少なくとも1種以上を合計で5

土類磁石の表面の汚れの質や程度に応じて少なくとも1種類を選択するのであるが2種類以上を組み合わせて行なうのが望ましく、それぞれの処理時間も適宜に変え得る。また各処理を行なった後は必ず十分に水洗する必要がある。

(2) 活性化処理工程

活性化処理工程は、希土類磁石表面の表面エネルギー状態を予め昂揚しておいて、この後に施されるりん酸塩処理、クロム酸処理および合成樹脂塗膜と磁石表面との間の密着力を向上させるために行なわれる。この処理によって希土類磁石表面と合成樹脂塗膜は強固に密着するようになり、希土類磁石表面への腐食物質の侵入が阻まれて耐食性が改善される。活性化に使用される薬液(活性化処理液)は、上記酸洗い液とほぼ同様の成分であるが、酸洗い液と比べて低濃度で良い。即ち塩酸、硫酸、フッ化水素酸、硝酸、過マンガン酸、しょう酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸および燐酸の内少なくとも1種以上を合計で1～20容量%、好ましくは1～15容量%含む水溶液である。活性化の

重量%以下添加すれば良い。以上の酸、界面活性剤、金属イオン封鎖剤を適量を含む水溶液を10～80℃の温度としてこれに希土類磁石を浸漬し活性化が行なわれる。

(3) スマット除去工程

スマット除去は活性化処理工程後の水洗いしたあと引き続いて行なうものであり、このスマット除去後にりん酸塩処理、クロム酸処理および合成樹脂塗装を行なう事により合成樹脂塗膜と磁石表面との密着力を一層向上させる効果が得られる。このスマット除去は磁石表面に物理的な吸着あるいは磁氣的に吸引されて残存する微量の不純物を磁石表面から脱離させる工程であり、その具体的な方法としてはブラシ掛けによる除去、水やエアースプレーによる除去、超音波による除去等が挙げられる。

(4) りん酸塩処理工程

鉄鋼材料に合成樹脂塗装する場合、下地処理として各種化成膜を基材表面に生成させる事が広く一般的に行なわれている。鉄を主成分とする該希

土類磁石においても合成樹脂塗膜下地用化成処理の1種としてりん酸塩処理が適用できる。

この磁石体表面に生成したりん酸塩被膜自体が防錆剤として働くと同時に、その投錨効果により合成樹脂塗膜との密着性を更に向上させる働きを持っている。

尚、りん酸塩は、生成される被膜構成別に亜鉛系、亜鉛-カルシウム系、マンガン系、鉄系に分類されるが、いずれも該磁石体に対し有効である。

りん酸塩処理の内、りん酸亜鉛は結晶性であり、その微細な結晶が磁石全面に均一に、緻密に付着している方が耐食性、密着性が高く、その様な膜が得られるようりん酸亜鉛処理を行なう前の工程として表面調整工程を追加しても良い。表面調整の原理としては、一般的にりん酸チタンが難溶性コロイドとして金属表面に数多くのりん酸塩が生成するための結晶核を作り、化学的に吸着しているものと考えられている。具体的には、りん酸チタンを含有する溶液に室温～45℃、0.5～1分

工程に入る。合成樹脂としては、塗膜として硬度が高く、接着性、耐熱性、耐候性等に優れたものを選択する必要があるが、エポキシ系合成樹脂が好ましい。このエポキシ系合成樹脂は主として有機溶剤溶液としてスプレー塗装または電着塗装するか、微粉末として粉体塗装により仕上げる。塗膜厚さは合成樹脂の性能にもよるが、5～100 μm、好ましくは10～50 μmであり、ピンホール、傷、凹凸などが無いよう適切な条件下に塗装されなければならない。

以上(1)～(6)工程の一連の下地処理、表面処理を施すことにより耐食性、耐久性に優れた希土類-鉄-ボロン系焼結永久磁石が得られる。

以下、本発明の実施態様を実施例と比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

Ar雰囲気の高周波溶解により、Ndを32.0重量%、Tbを2.0重量%、Bを1.1重量%、Feを58.4重量%、Coを5.0重量%、Alを1.0重量%、及びGa

間程度浸漬すれば良い。

(5) クロム酸処理工程

無水クロム酸(CrO_3)を含む熱水溶液中に浸漬するいわゆるクロメート処理をりん酸塩処理の後で行なうことによりりん酸塩処理単独よりもさらに耐食性が向上する。

このクロム酸処理は、無水クロム酸1～100 g/lを含む温度20～80℃の熱水溶液に5秒～5分間浸漬するのが一般的である。

また処理後の水切り乾燥条件も耐食性に対して支配要因となっており、水洗水にクロム酸が検出されなくなるまで徹底的に水洗し、充分乾燥する必要がある。

以上(1)～(5)の5工程を順次実施することによって、次に述べる合成樹脂塗装の下地処理が充分に為され、焼結磁石体表面と合成樹脂塗膜とが強く密着し、高い耐食性が得られる。

(6) 合成樹脂塗装工程

以上の表面処理の最終工程は、合成樹脂塗装工程である。クロム酸処理後充分水洗し、乾燥後本

を0.5重量%含むインゴットを作製した。このインゴットをジョークラッシャーで粗粉碎し、さらにN₂ガスによるジェットミルで微粉碎を行なうて、平均粒径が3.5 μmの微粉末を得た。次にこの微粉末を10,000 Oeの磁界が印加された金型内に充填し、1.0 t/cm²の圧力で成形した。次いで真空中1,090℃で2時間焼結し、さらに550℃で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から30mm×30mm×3mmtの方形試験片を切り出した。磁石容易軸は厚さ方向に一致するようにした。

この希土類磁石試験片に以下の表面処理を施す。

(1) 前処理工程

鎮落し：ショットブラスト・・・1分間。

(2) 活性化処理工程

以下に記した活性化処理液に1分間浸漬する。

液組成

| | |
|-------|-----------|
| 酢酸・・・ | 2 % (v/v) |
| 塩酸・・・ | 2 % (v/v) |

硫酸・・・ 2% (v/v)

ラウリル酸ソーダ・・・ 1 g/ℓ

(3) スマット除去工程

水中超音波・・・ 1 分間。

(4) リン酸亜鉛処理工程

本発明に用いるリン酸亜鉛浴組成は以下の通りである（いずれも日本ペイント製商品名）。

① グラノジン16N-18T：リン酸亜鉛処理剤（主成分：第1リン酸亜鉛と重金属(Mn)）・・・
・・・ 4% V/V、

② ブライマー40：中和剤（苛性アルカリ）・・・
・・・ 1.2% V/V

の濃度に調整し、温度50～60℃、浸漬時間5～10分で化成処理を行なった。

(5) クロム酸処理

クロム酸浴の浴組成、処理条件は以下の通りである。

無水クロム酸濃度：3～5 g/ℓ、温度50±5℃、浸漬時間1～1.5 分間、水洗は25℃の純水を3分間掛け流して充分洗浄し、60℃×10分間

掛けて乾燥した。

(6) 合成樹脂塗装

カチオン電着塗料エスピア-9 V S（エポキシ系合成樹脂、神東塗料製商品名）を使用し、試験片を陰極とし、SUS316材板を陽極として温度28℃、電圧170 V、3分間の条件で電着塗装を施した。次いで水洗し、風乾した後、180℃×30分間保持して樹脂層を密着させた。得られた塗膜の厚みは20μmであった。

以上の表面処理終了後、下記の条件で耐食性試験を実施し、その結果を第1表に示した。

【耐食性試験】

80℃×90% RHの耐湿試験に掛け、発錆、ふくれ等外観上異常が発生するまでの耐久時間を求めた。

（比較例1、2）

比較例1、2として夫々下記および第1表に併記した下地処理条件とした以外は実施例1と同様の条件で表面処理を行ない、耐食性試験の結果を第1表に記載した。

比較例1：クロム酸処理工程・・・なし

比較例2：リン酸亜鉛処理工程・・・なし

：クロム酸処理工程・・・なし

これらの結果から、本発明のリン酸塩処理＋クロム酸処理併用の有効性が高く、耐食性、耐久性が格段に向上していることが判かる。

（発明の効果）

本発明は希土類-鉄-ボロン系焼結永久磁石体の表面に耐食性合成樹脂塗装を行なう際に、その下地に化成処理としてリン酸塩処理とクロム酸処理を併用することにより従来にない優れた耐食性が得られ、経時変化による磁気特性の劣化も極めて小さく信頼性の高い磁石製造方法として極めて有効である。

第1表

| 項 目 例No. | 前処理工程の種類 | 化成処理工程の種類 | 合成樹脂塗膜の種類と厚さ | 耐食試験の結果：耐久時間(Hr) |
|----------------|----------|----------------|--------------------|------------------|
| 実施例1 | 1) 錆落し | リン酸亜鉛処理＋クロム酸処理 | 1) 合成樹脂電着塗膜・・・20μm | 500 |
| 比較例1 | 1) 錆落し | リン酸亜鉛処理 | 同上 | 300 |
| 比較例2 | 1) 錆落し | 無 | 同上 | 100 |

【注】＊：耐湿試験条件：80℃×90%RH

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山本 亮一

代理人・弁理士 荒井 鍾司

